



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 16 713 A 1**

⑲ Aktenzeichen: P 40 16 713.5
⑳ Anmeldetag: 24. 5. 90
㉑ Offenlegungstag: 28. 11. 91

⑤ Int. Cl.⁵:
C 08 L 75/00
C 08 J 3/03
C 14 C 11/00
C 09 D 175/00
D 06 N 3/12
// C 08 L 75/02, 75/08
(C 08 L 75/00, 7:02,
9:02, 11:02, 23:06,
23:12, 33:02, 33:06,
33:20, 35:00,
25:00) C 08 G 18/32,
18/42, 18/48, 18/66

DE 40 16 713 A 1

⑦ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑧ Erfinder:
Biggeleben, Eberhard, 5090 Leverkusen, DE;
Münzmay, Thomas, Dipl.-Chem. Dr., 4047 Dormagen,
DE

⑤ Wäßrige Polymerdispersionen und deren Verwendung als Beschichtungsmittel für textile Substrate und Leder

⑤ Mischungen wäßriger Polymerdispersionen, bestehend aus einer unterhalb 70°C filmbildenden, wäßrigen Polymerdispersion und einer unterhalb von 70°C nicht filmbildenden, wäßrigen Polyurethan-Polyharnstoffdispersion, eignen sich hervorragend zur Beschichtung von Textilien und Leder, auf denen sie ausgezeichnete Mattierungseffekte ergeben, die nicht zum "Kreiden" und "Graubuch" neigen.

DE 40 16 713 A 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen wäßriger Polymerdispersionen, enthaltend eine zur Filmbildung unterhalb von 70°C befähigte Polymerdispersion oder ein Gemisch solcher Dispersionen und eine unterhalb von 70°C nicht filmbildende Polyurethan-Polyharnstoffdispersion, deren Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen für textile Substrate oder Leder, Beschichtungsmassen für textile Substrate und Leder, enthaltend Mischungen der obengenannten Dispersionen sowie auf den obengenannten Mischungen bzw. Beschichtungsmitteln beschichtete textile Substrate oder Leder.

Die zur Herstellung von Beschichtungen beliebiger Substrate wie z. B. Leder oder Textilien verwendeten filmbildenden Polymerlatices, z. B. aus den Klassen der Polyacrylate, Polybutadiene, Polyurethane etc., ergeben in der Regel hoch glänzende Polymerfilme. Dieser hohe Glanz, der bei einigen Anwendungsgebieten erwünscht ist, ist bei anderen Anwendungen, wie z. B. Polsterledern, unerwünscht. In solchen Fällen werden den Polymerlatices sogenannte Mattierungsmittel zugesetzt. Als Mattierungsmittel kommen feinteilige Mineralstoffe, wie z. B. Kieselsäure oder Silikate, zum Einsatz. Mit solchen anorganischen Materialien mattierte Beschichtungen neigen bei Lichteinwirkung bei gleichzeitiger feuchter Wärme zum sogenannten Kreiden. Außerdem bewirken sie eine Verhärtung des Polymerfilmes und ergeben beim Dehnen oder Walken der beschichteten Materialien leicht einen sogenannten Graubruich.

Wie nun gefunden wurde, können Beschichtungen mit ausgezeichnetem Mattiereffekt mittels der nachstehend näher beschriebenen Mischungen erhalten werden, die die obengenannten Nachteile anorganischer Mattierungsmittel vermeiden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher zur Herstellung von matten Überzügen oder Beschichtungen für Flächengebilde geeignete Mischungen, enthaltend

A) eine zur Filmbildung unterhalb 70°C befähigte, wäßrige Polymerdispersion und

B) eine unterhalb von 70°C nicht filmbildende, wäßrige Polyurethan-Polyharnstoffdispersion, vorzugsweise eine, deren mittlerer Teilchendurchmesser oberhalb 350 nm, bevorzugt zwischen 500 und 1000 nm, liegt.

Beschichtungen auf dieser Basis zeigen völlig unerwartet einen ausgezeichneten Mattiereffekt.

Als Komponente A) können beliebige unterhalb 70°C filmbildende, wäßrige Polymerdispersionen eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Komponente A) wäßrige Dispersionen von Polyurethanen eingesetzt. Die Herstellung solcher wäßriger Dispersionen ist bekannt und kann gemäß "Die Angewandte Makromolekulare Chemie" 26 (1972), 85—106, oder "Progress in Organic Coatings" 9 (1981), 281—340, erfolgen. Derartige wäßrige Dispersionen sind z. B. auch gemäß der Lehre der DE-AS 14 95 745 oder der DE-OS 26 45 779 zugänglich.

Als unterhalb 70°C filmbildende Polymere können z. B. auch Latices auf Basis von natürlichem oder synthetischem Kautschuk, Polybutadien, Poly-2-chlorbutadien, Polyethylen oder Polypropylen oder Copolymerisate aus Vinylmonomeren, beispielsweise Acryl- oder Methacrylsäure-Estern, Acrylnitril, Styrol oder substituierten Styrolen, Butadien, Isopren oder ungesättigten Polycarbonsäuren wie Maleinsäure eingesetzt werden. Die Herstellung derartiger wäßriger Dispersionen kann nach bekannten Verfahren, wie sie z. B. in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Band 14/1 und Band E 20/2, Seite 689—1255, oder in F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer I, S. 43—117, Springer-Verlag Berlin 1969, beschrieben wurden, erfolgen. Derartige als Komponente A geeignete wäßrige Dispersionen können auch z. B. gemäß der Lehre der DE-AS 36 10 576 erhalten werden.

Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen unterhalb von 70°C nicht filmbildenden, wäßrigen Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen B) werden die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Isocyanatkomponenten a), höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen b), insbesondere Polyhydroxylpolyester, -carbonate oder -ether, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 400 bis 5000, besonders bevorzugt von 800 bis 2500, niedermolekulare OH-funktionelle Kettenverlängerungsmittel c) mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 18 bis 399, NH-funktionelle Verbindungen d) mit einer mittleren NH-Funktionalität > 1, bevorzugt von 2 bis 3, eingesetzt. Besonders bevorzugte OH-funktionelle Kettenverlängerungsmittel c) sind niedermolekulare Diole wie z. B. 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol und höhere Homologe, cycloaliphatische Diole und niedermolekulare Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte aromatischer Diole wie z. B. Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon oder 2,2'-Propylen-bis-(p-phenylenoxy)-di-omega-propanol-2. Besonders bevorzugte NH-funktionelle Verbindungen d) sind z. B. aliphatische oder cycloaliphatische Polyamine, wie z. B. 1,2-Ethandiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan (Isophorondiamin), Piperazin oder Diethylen-triamin oder aromatische Polyamine und Gemische aromatischer Polyamine mit einer NH-Funktionalität von 2 bis 3, wie z. B. 2,4- und 2,6-Toluendiamin, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diaminobenzol, Gemische aus 1,3-Diamino-2,6-diethyl-4-methylbenzol und 1,3-Diamino-4,6-diethyl-2-methylbenzol, durch saure Kondensation von Aldehyden wie z. B. Formaldehyd oder Ketonen wie z. B. Aceton mit Anilin oder substituierten Anilinen zugängliche Polyamine und Polyamingemische, z. B. 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenylmethan und höherfunktionelle Kondensationsprodukte. Als NH-funktionelle Verbindungen d) können auch im Sinne der Isocyanataddition monofunktionelle Verbindungen wie z. B. Ammoniak, Ethylamin, Butylamin, Dibutylamin, Anilin, Ethanolamin oder Diethanolamin anteilig Verwendung finden. Es können erfindungsgemäß auch Gemische obiger beispielhaft genannter Verbindungen Verwendung finden. Weitere Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen unterhalb von 70°C nicht filmbildenden, wäßrigen Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen B) sind ionische Verbindungen e), die neben mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe mindestens eine Carboxylat- oder Sulfonatgruppe oder eine in derartige Gruppen überführbare Gruppe aufweisen. Gegebenenfalls mitzuverwendende Ausgangsverbindungen sind Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgrup-

pen reaktionsfähigen Gruppe mit innerhalb einer Polyetherkette endständig und/oder seitenständig angeordneten Ethylenoxideinheiten. Als Isocyanatkomponenten a) seien beispielhaft genannt: Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische Polyisocyanate, wie sie z. B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, S. 75—136, beschrieben werden. Bevorzugt sind aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Diisocyanate, wie z. B. 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexyl-methan oder Xylylendiisocyanat.

Die Einsatzmengen der Ausgangsverbindungen a) bis e) werden so gewählt, daß sich ein molares Verhältnis der isocyanatreaktiven Gruppen der Ausgangsverbindung b) zur Summe der isocyanatreaktiven Gruppen der Ausgangsverbindungen c) bis d), bevorzugt zwischen 1 : 1,5 und 1 : 20, besonders bevorzugt zwischen 1 : 1,5 und 1 : 12,5, ergibt und daß sich ein Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen der Ausgangsverbindung a) zur Summe der isocyanatreaktiven Gruppen der Ausgangsverbindungen b) bis e) von 0,8 : 1 bis 1,8 : 1, bevorzugt 0,95 : 1 bis 1,5 : 1, ergibt.

Im allgemeinen erfolgt die Herstellung der Polyurethan-Polyharnstoffdispersion B) nach einem der folgenden, an sich bekannten Verfahren:

1. Das sogenannte "Acetonverfahren", wonach ein NCO-endständiges Präpolymer in der Schmelze hergestellt, in einen geeigneten Lösungsmittel gelöst und in Lösung mit einem Kettenverlängerungsmittel zu einem Polyurethan umgesetzt wird. Nachdem die Lösung des Polyurethans mit Wasser vermischt worden ist, wird die Polyurethan-Dispersion durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten.

2. Ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen auf Polyurethanbasis unter Verwendung blockierter Amine oder Hydrazine als Kettenverlängerungsmittel wird in der DE-OS 27 25 589 beschrieben. Hierbei wird ein hydrophiles, endständiges NCO-Gruppen aufweisendes Präpolymer mit zumindest teilweise blockierten Aminen oder Hydrazinen in Abwesenheit von Wasser gemischt und dieses Gemisch anschließend mit Wasser versetzt, wodurch das vorher blockierte Amin oder Hydrazin freigesetzt wird und als Kettenverlängerer des Präpolymeren reagiert. Nach diesem Verfahren können zwar zur Bildung der NCO-endständigen Präpolymere auch aromatische Diisocyanate eingesetzt werden, jedoch sind Präpolymere mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen NCO-Gruppen bevorzugt.

3. Bei dem sogenannten "Schmelzdispersion-Verfahren" werden die endständigen NCO-Gruppen des hydrophilen Präpolymer mit Harnstoff, Ammoniak oder anderen geeigneten Verbindungen in acylierte Amine umgewandelt und diese vor, während oder nach der Zugabe von Wasser durch Reaktion mit Formaldehyd oder entsprechend reagierenden Verbindungen in Methylo-Gruppen übergeführt. Die Methylo-Gruppen werden beim Ausheizen unter Abspaltung von Wasser und Bildung des Polyurethans auskondensiert. Dieser Prozeß kann mit allen Polyisocyanaten, einschließlich aromatischen Polyisocyanaten, durchgeführt werden.

4. Es ist auch eine Verfahrensweise unter Kettenverlängerung der NCO-endständigen Präpolymeren im wäßrigen Medium durch Dispergieren der hydrophilen Präpolymere in Wasser und anschließender Zugabe des Kettenverlängerers bekannt. Zur Dispersionsbildung kann sowohl das Wasser zum Präpolymer als auch das Präpolymer zum Wasser gegeben werden. Bei der Kettenverlängerung in wäßrigem Medium sind Präpolymere mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen endständigen NCO-Gruppen besonders bevorzugt. Bei Verwendung von aromatisch gebundenen NCO-Endgruppen ist eine Verkappung dieser Isocyanatgruppe vor der Zugabe von Wasser bevorzugt.

Erfindungsgemäß kann die Dispergierung der Polyurethane grundsätzlich nach beliebigen Verfahren erfolgen. Hierzu zählt beispielsweise die Dispergierung ohne Verwendung von Lösungsmitteln, z. B. durch Vermischen der Polyurethanschmelzen mit Wasser in Geräten, die hohe Schergefälle erzeugen können, sowie die Verwendung von sehr geringen Mengen Lösungsmittel zur Plastifizierung bei der Verarbeitung in den genannten Geräten sowie auch der Einsatz von nichtmechanischen Dispergiermitteln, wie Schallwellen extrem hoher Frequenz. Es können jedoch auch einfache Mischer, z. B. Rührkessel oder sogenannte Rücklaufmischer Verwendung finden, wenn die Polyurethane selbst dispergierbar sind.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren wäßrigen Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen B) haben einen Feststoffgehalt von 5 bis 60 Gew.-% und eine mittlere Teilchengröße der dispersen Phase von größer 350, bevorzugt von 500 bis 1000 nm. Die mittlere Teilchengröße hängt in an sich bekannter Weise von Art und Menge der Aufbaukomponenten a) bis e), insbesondere von Art und Menge der hydrophilen Aufbaukomponenten e), ab.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Dispersionen B) weisen vorzugsweise einen Gehalt von ≥ 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 7 bis 15 Gew.-%, an chemisch eingebauten Gruppen $-\text{NHCONH}-$ auf.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Dispersionen weist einen Gehalt von > 15 Gew.-%, vorzugsweise 16 bis 45 Gew.-%, insbesondere 20 bis 35 Gew.-%, an chemisch eingebauten Gruppen $-\text{X}-\text{CO}-\text{NH}-$ mit $\text{X} = \text{NH}$ und/oder O auf. Die Prozentangaben beziehen sich auf Feststoff.

Die Polymerdispersionen A) werden mit den wäßrigen Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen B), vorzugsweise in einem Verhältnis von 90 : 10 bis 20 : 80, bezogen auf Feststoff, gemischt.

Der Beschichtungsmischung können die in der Beschichtungstechnik an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffe beigelegt werden, wie beispielsweise griffverbessernde Mittel, Pigmente, Verlaufmittel, Verdickungsmittel, Stabilisatoren und Inhibitoren.

Beschichtungsmassen auf Basis der erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich zur Beschichtung beliebiger Substrate, bevorzugt jedoch zur Beschichtung flexibler Substrate, besonders bevorzugt zur Beschichtung textiler Substrate oder Leder.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können nach bekannten Beschichtungstechniken verarbeitet

werden. Als Applizierungstechniken seien beispielhaft genannt: Rakeln, Spritzen, Gießen, Plütschen, Walzenauftrag u. a. Nach dem Applizieren werden die Beschichtungsmassen getrocknet, bevorzugt entweder in einem Trockner oder, bei kontinuierlicher Arbeitsweise, in einem Trockenkanal.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmischungen können sowohl als Grundierung bzw. Haftstrich als auch als Appretur bzw. Deckstrich verwandt werden.

In den folgenden Beispielen, wenn nicht anders vermerkt, sind die Mengenangaben als Masseteile bzw. Masseprozent zu verstehen.

Die Bestimmung der mittleren Teilchengrößen erfolgte mittels Laserkorrelations-Spektroskopie (Malvern Autosizer II, Malvern Inst. Limited).

Beispiel 1 (Komponente B)

140,0 g Hexandiolpolyadipat der OH-Zahl 135
 93,4 g Hexandiolneopentylglykolpolyadipat der OH-Zahl 65
 34,6 g Dimethylolpropionsäure
 256,7 g Isophorondiisocyanat
 20,4 g 1,4-Butandiol
 25,0 g Ethylendiamin in 250 g Wasser
 2,25 g Ammoniak 25%ig in Wasser
 10,3 g Ammoniak 25%ig in Wasser
 1250 g Aceton
 850 g Wasser

Die Polyestermischung und die Dimethylolpropionsäure werden 90 Minuten bei 110°C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Bei 90°C wird die Isocyanatkomponente hinzugefügt. Nach 1 h beträgt der Isocyanatgehalt 10,8% (Theorie 11,1%). Nach Zugabe des 1,4-Butandiol wird weitere 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Isocyanatgehalt beträgt nach dieser Zeit 8,5% (Theorie 8,6%). Das hochviskose Präpolymer wird mit 1250 g kaltem Aceton verdünnt und bei einer Mischungstemperatur von ca. 50°C werden 25,0 g Ethylendiamin in 250 g Wasser und 2,25 g 25%ige Ammoniaklösung in die acetonische Lösung eingerührt. Nach 10 Minuten wird die zweite Menge Ammoniak zugegeben und anschließend mit 850 g Wasser dispergiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation erhält man eine Dispersion mit folgenden Daten:

Mittlere Teilchengröße: 780 nm
 Feststoff: 36,5%
 Auslaufviskosität (DIN-Becher-4-mm-Düse): 17s.

Beispiel 2 (Komponente B)

170,0 g Hexandiolneopentylglykolpolyadipat der OH-Zahl 65
 26,8 g Dimethylolpropionsäure
 266,4 g Isophorondiisocyanat*)
 36,0 g 1,4-Butandiol
 60,4 g 70 : 30 Gemisch von 1,3-Diamino-2,6-diethyl-4-benzol und 1,3-Diamino-4,6-diethyl-2-methylbenzol
 20,2 g Triethylamin
 1000 g Aceton
 880 g Wasser

*) Durch teilweisen oder vollständigen Ersatz von Isophorondiisocyanat durch andere Polyisocyanate wie z. B. Hexamethylendiisocyanat oder 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexyl-methan werden ebenfalls erfindungsgemäße Komponenten B) erhalten.

Das Hexandiolneopentylglykolpolyadipat und die Dimethylolpropionsäure werden 90 Minuten bei 110°C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Bei 90°C wird die Isocyanatkomponente hinzugefügt. Nach 2 h beträgt der Isocyanatgehalt 16,1% (Theorie 16,3%). Nach Zugabe des 1,4-Butandiol wird weitere 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Isocyanatgehalt beträgt nach dieser Zeit 8,1% (Theorie 8,4%). Das hochviskose Präpolymer wird mit 900 g kaltem Aceton verdünnt und bei einer Mischungstemperatur von ca. 50°C werden 60,4 g eines 70 : 30 Gemisch von 1,3-Diamino-2,6-diethyl-4-methylbenzol und 1,3-Diamino-4,6-diethyl-2-methylbenzol in 100 g Aceton hinzugefügt. Nach 45 Minuten bei 55°C werden 20,2 g Triethylamin hinzugefügt und 10 Minuten später mit 880 g Wasser dispergiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation erhält man eine Dispersion mit folgenden Daten:

Mittlere Teilchengröße: 700 nm
 Feststoff: 44,3%
 Auslaufviskosität (DIN-Becher 4-mm-Düse): 35 s.

Beispiel 3 (Komponente B)

170,0 g Hexandiolneopentylglykolpolyadipat der OH-Zahl 65
 26,8 g Dimethylolpropionsäure
 266,4 g Isophorondiisocyanat

36,0 g 1,4-Butandiol
 43,9 g 70 : 30 Gemisch von 1,3-Diamino-2,6-diethyl-4-methylbenzol und 1,3-Diamino-4,6-diethyl-2-methylbenzol
 6,3 g Diethylentriamin
 20,2 g Triethylamin
 1000 g Aceton
 880 g Wasser

5

Das Hexandiolneopentylglykoladipat und die Dimethylolpropionsäure werden 90 Minuten bei 110°C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Bei 90°C wird die Isocyanatkomponente hinzugefügt. Nach 2 h beträgt der Isocyanatgehalt 16,1% (Theorie 16,3%). Nach Zugabe des 1,4-Butandials wird weitere 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Isocyanatgehalt beträgt nach dieser Zeit 8,1% (Theorie 8,4%). Das hochviskose Präpolymer wird mit 900 g kaltem Aceton verdünnt und bei einer Mischungstemperatur von ca. 50°C werden 43,9 g eines 70 : 30 Gemisch von 1,3-Diamino-2,6-diethyl-4-methylbenzol und 1,3-Diamino-4,6-diethyl-2-methylbenzol und 6,3 g Diethylentriamin in 100 g Aceton hinzugefügt. Nach 45 Minuten bei 55°C werden 20,2 g Triethylamin hinzugefügt und 10 Minuten später mit 880 g Wasser dispergiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels mittels Vakuumdestillation erhält man eine Dispersion mit folgenden Daten:

10

15

Mittlere Teilchengröße: 550 nm

Feststoff: 45,6%

Auslaufviskosität (DIN-Becher 4-mm-Düse): 45 s.

20

Beispiel 4 (Komponente B)

170,0 g Hexandiolneopentylglykolpolyadipat der OH-Zahl 65
 26,8 g Dimethylolpropionsäure
 266,4 g Isophorondiisocyanat
 36,0 g 1,4-Butandiol
 45,3 g 70 : 30 Gemisch von 1,3-Diamino-2,6-diethyl-4-methylbenzol und 1,3-Diamino-4,6-diethyl-2-methylbenzol
 10,7 g Dibutylamin
 20,2 g Triethylamin
 1000 g Aceton
 880 g Wasser

25

30

Das Hexandiolneopentylglykolpolyadipat und die Dimethylolpropionsäure werden 90 Minuten bei 110°C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Bei 90°C wird die Isocyanatkomponente hinzugefügt. Nach 2 h beträgt der Isocyanatgehalt 16,1% (Theorie 16,3%). Nach Zugabe des 1,4-Butandials wird weitere 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Isocyanatgehalt beträgt nach dieser Zeit 8,1% (Theorie 8,4%). Das hochviskose Präpolymer wird mit 900 g kaltem Aceton verdünnt und bei einer Mischungstemperatur von ca. 50°C werden 45,3 g eines 70 : 30 Gemisch von 1,3-Diamino-2,6-diethyl-4-methylbenzol und 1,3-Diamino-4,6-diethyl-2-methylbenzol und 10,7 g Dibutylamin in 100 g Aceton hinzugefügt. Nach 45 Minuten bei 55°C werden 20,2 g Triethylamin hinzugefügt und 10 Minuten später mit 880 g Wasser dispergiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation erhält man eine Dispersion mit folgenden Daten:

35

40

Mittlere Teilchengröße: 630 nm

Feststoff: 40,3%

Auslaufviskosität (DIN-Becher 4-mm-Düse): 26 s.

45

Beispiel 5

150 g einer ca. 30%igen wäßrigen, anionischen Polyurethandispersion der Shore A-Härte 60 bis 70 auf Basis eines Hexandiolpolyadipats und einem aliphatischen Diisocyanat (z. B. Bayderm Finish 60 UD, Bayer AG), Komponente A),
 250 g Komponente B) gemäß Beispiel 2

50

werden mit 450 g demineralisiertem Wasser gemischt. Man erhält eine ca. 20%ige sprühbare Mischung.

55

Beispiel 6 (Anwendungsbeispiel)

Auf ein vollnarbiges, nachgegerbtes, gefettetes, schwarz pigmentiertes und nach üblichen Methoden grundiertes Rindleder wird eine Appretur folgender Zusammensetzung aufgetragen:

60

850 g einer Mischung nach Beispiel 5

30 g eines viskositätsregulierenden Verlaufsmittels (z. B. BAYDERM® Additiv VA, Bayer AG)

10 g eines handelsüblichen Vernetzers auf Carbodiimidbasis (z. B. BAYDERM® Fix PCL, Bayer AG)

100 g demineralisiertes Wasser.

65

1 1/2 Kreuz spritzen, trocknen, abbügeln.

Man erhält ein nicht verhärtetes Leder mit sehr gut matter Oberfläche ohne Stippen, das nach Millen oder

beim Verdehnen nicht grau wird und nach Belichten nicht kreidet.

Beispiel 7

- 5 100 g einer 35%igen wäßrigen Acrylat-Dispersion mit einer Shore A-Härte von ca. 65, bestehend aus 15 Gew.-% Acrylnitril, 64 Gew.-% Butylacrylat, 3 Gew.-% Methacrylsäure und 18 Gew.-% Methylmethacrylat (Komponente A)
100 g Komponente B) gemäß Beispiel 1
10 werden mit 500 g demineralisiertem Wasser gemischt. Man erhält eine ca. 10%ige sprühbare Mischung.

Beispiel 8 (Anwendungsbeispiel)

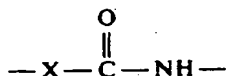
- 15 Auf ein in üblicher Weise für Rindbox chromgegerbtes, nachgegerbtes, gefettetes, grundiertes und brau pigmentiertes Leder wird eine Appretur aus

- 350 g Mischung gemäß Beispiel 7
50 g eines üblichen Verlaufhilfsmittels (z. B. EUDERM® Filler VF, Bayer AG)
7,5 g eines handelsüblichen Vernetzers auf Epoxidbasis (z. B. EUDERM® Fix PMA, Bayer AG)
20 100 g demineralisiertem Wasser

aufgespritzt, bei 70°C getrocknet und mit einem Porennarben geprägt (80°C, 200 bar). Man erhält ein nichtverhärtetes Leder mit tiefmatter Oberfläche, die nach Millen nicht grau aufgeht und keine Stippen aufweist. Nach Belichten tritt kein Kreiden auf.

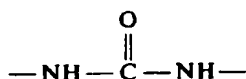
Patentansprüche

1. Mischungen wäßriger Polymerdispersionen, bestehend aus
A) mindestens einer unterhalb 70°C filmbildenden, wäßrigen Polymerdispersion und
B) einer unterhalb von 70°C nicht filmbildenden, wäßrigen Polyurethan-Polyharnstoffdispersion.
2. Mischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen eingesetzt werden, mit einem Gehalt von wenigstens 15 Gew.-%, vorzugsweise von 16 bis 45 Gew.-%, insbesondere 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Feststoff, an chemisch eingebauten Gruppen der Formel



mit X = NH und/oder O.

3. Mischungen gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen eingesetzt werden mit einem Gehalt von wenigstens 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 7 und 15 Gew.-%, bezogen auf Feststoff, an chemisch eingebauten Gruppen der Formel



4. Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als Komponente B) Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen auf Basis aromatischer Polyamine.
5. Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen mit einem Gehalt von 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 35 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff, an chemisch ins Polymer eingebauten Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen sowie gegebenenfalls 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Feststoff, an innerhalb von end- und/oder seitenständig angeordneten Polyetherketten vorliegenden Ethylenoxideinheiten eingesetzt werden.
6. Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als Komponente B) Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser der dispersen Phase größer 350, bevorzugt zwischen 500 und 1000 nm.
7. Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend 20 bis 90 Gew.-% A) und 10 bis 80 Gew.-% B), bezogen auf Feststoff der Gesamtmischung.
8. Verwendung der Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Beschichtungen für textile Substrate oder Leder.
9. Beschichtungsmassen, insbesondere für textile Substrate oder Leder, enthaltend Mischungen wäßriger Dispersionen gemäß Ansprüchen 1 bis 7.
10. Leder oder textile Substrate, die mit Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 7 bzw. Beschichtungsmassen gemäß Anspruch 9 beschichtet sind.